

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-302619

(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl. C09B 33/10  
B41J 2/01  
B41M 5/00  
C09B 45/24  
C09B 45/28  
C09B 45/34  
C09D 11/00

(21)Application number : 2002-005043 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.01.2002 (72)Inventor : MIKOSHIBA TAKASHI  
MATSUOKA MITSUYUKI  
DAIMATSU TEI

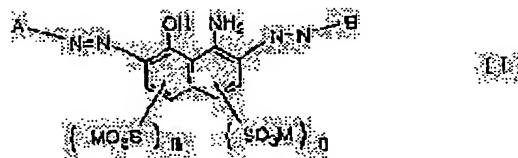
(30)Priority

Priority number : 2001024470 Priority date : 31.01.2001 Priority country : JP

**(54) NOVEL COMPOUND, DYE, INK, INKJET INK, AND INKJET RECORDING METHOD**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a novel compound which excels in printing performance, has a suitable color tone and reduced paper dependence, excels in water resistance, excels in image shelf stability such as light resistance, dark heat shelf stability, and ozone resistance, and can exhibit a high density black color, a novel pigment comprising the compound, an ink and an inkjet ink comprising the dye, and an inkjet recording method using the inkjet ink.



**SOLUTION:** The novel compound is represented by formula (1) (wherein A and B are each independently a monovalent heterocyclic group to be bonded to the carbon atom of an azo group; m and n are each independently 0 or 1; M is a hydrogen atom or a monovalent cation); the dye contains the compound; the ink and the inkjet ink contain the dye; and the inkjet recording method effects recording with the use of the inkjet ink.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-302619

(P2002-302619A)

(43)公開日 平成14年10月18日(2002.10.18)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 B 33/10  
B 4 1 J 2/01  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 B 45/24  
45/28

識別記号

CLA

F I

C 0 9 B 33/10  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 B 45/24  
45/28  
45/34

テ-マユ-ド(参考)

CLA 2 C 0 5 6  
E 2 H 0 8 6  
A 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 29 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願2002-5043(P2002-5043)

(22)出願日

平成14年1月11日(2002.1.11)

(31)優先権主張番号

特願2001-24470(P2001-24470)

(32)優先日

平成13年1月31日(2001.1.31)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人

000005201 富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者

御子柴 尚 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者

松岡 光進 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人

100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に統く

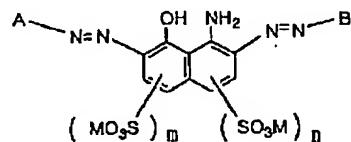
(54)【発明の名称】 新規化合物、色素、インク、インクジェット用インク、及びインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 印字性能に優れ、色調も好ましく、紙依存性が少なく、耐水性に優れ、耐光性、暗熱保存性、耐オゾン性等の画像保存性に関して優れた、高濃度の黒色を呈することが可能な新規化合物、該化合物を含有してなる新規な色素、該色素を含有してなるインク及びインクジェット用インク、ならびに該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表される化合物、該化合物を含有してなる色素、及び該色素を含有してなるインク及びインクジェット用インク、ならびに該インクジェット用インクを用いて記録を行うインクジェット記録方法である。下記一般式(I)において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基を表す。m及びnは、各々独立に、0又は1を表す。Mは、水素原子又は一価の陽イオンを表す。

【化1】



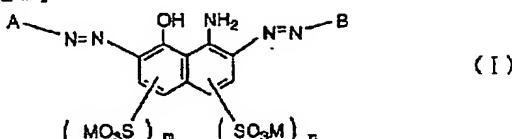
(I)

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されることを特徴とする化合物。

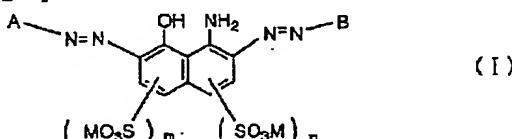
【化1】



前記一般式(I)において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基を表す。m及びnは、各々独立に、0又は1を表す。Mは、水素原子又是一価の陽イオンを表す。

【請求項2】 下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とする色素。

【化2】



前記一般式(I)において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基を表す。m及びnは、各々独立に、0又は1を表す。Mは、水素原子又是一価の陽イオンを表す。

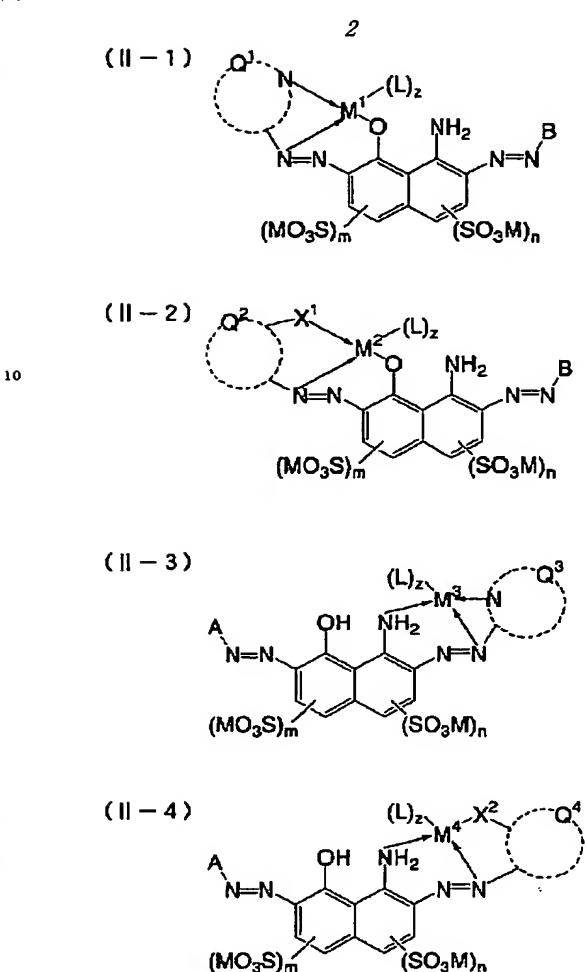
【請求項3】 請求項2に記載の色素を含有することを特徴とするインク。

【請求項4】 請求項2に記載の色素を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項5】 請求項4に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

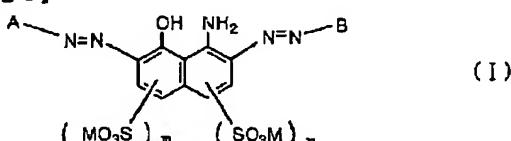
【請求項6】 下記一般式(II-1)、(II-2)、(II-3)及び(II-4)のうちいずれかで表されることを特徴とする化合物。

【化3】



前記一般式(II-1)、(II-2)、(II-3)及び(II-4)において、M<sup>1</sup>～M<sup>4</sup>は金属イオンを表す。Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、下記一般式(I)においてAで表されるヘテロ環基を形成する原子団である。Q<sup>3</sup>及びQ<sup>4</sup>は、下記一般式(I)においてBで表されるヘテロ環基を形成する原子団である。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、酸素原子、又は-N(R<sup>a</sup>)ーを表す。前記R<sup>a</sup>は、水素原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表す。Lは、金属イオンに配位しているリガンドである。zは、0以上の整数で、金属イオンによって固有の数に決定されるものである。

【化4】



前記一般式(I)において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基を表す。m及びnは、各々独立に、0又は1を表す。Mは、水素原子又是一価の陽イオンを表す。

【発明の詳細な説明】

(3)

3

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒色を呈するビス型アゾ色素の新規化合物、該化合物を含有してなる色素、該色素を含有してなるインク及びインクジェット用インク、ならびに該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】黒色を呈する色素は、文字情報をプリントする用途のみならず、カラー画像においても墨版として用いられる。しかし、ニュートラルな黒色を呈する色素の開発は技術的に困難な点が多く、多大な研究開発が行われているものの、まだ十分な性能を有するものは少ないのが現状である。そのため、複数の多様な色相の色素を混合して黒色を形成することが行われているが、一種単独で高濃度のニュートラルな黒色を呈する色素の開発は、現在において最も強く要望されている技術課題である。

【0003】近年、インクジェットプリンターの普及に伴い、従来にも増して、黒色色素が重要になっている。インクジェットプリンターにおいては、他方式のピクトリアル専門のプリンターと比較して、文字情報を印刷する頻度が極めて多い。そのため、インクジェットプリンターに使用される黒色色素としては、画像情報の黒画像部分に使用される場合と、文字情報部分に使用される場合の双方において、要求される性能を満たさなければならないという問題がある。

【0004】前記黒色色素に要求される性能としては、高濃度でニュートラルな黒色を呈すること、インク化適性及びインク安定性に優れること、画像堅牢性（光、熱、大気中の湿気、薬品、大気、大気中の各種のガス、水、摩擦に対する堅牢性）が高いこと、印刷される媒体（紙）による色相変化が少ないと、受像紙中での染着性に優れること、合成が容易でありコストが安価であること、人畜に無害であること等が挙げられる。

【0005】従来においては、黒色色素としてビスアゾ色素が提案されているが、従来公知の黒色色素は、濃度が低く、色相がニュートラルな黒でなく、また画像堅牢性に劣る等の問題がある。また、従来公知のビスアゾ色素のほとんどは、アゾ成分が置換若しくは無置換のベンゼン環構造を有するものである。そのためいずれの色素も、分子吸光係数がほぼ同じ程度で低いものであった。そのため多少の置換基の変更では、元來の性質である分子吸光係数を著しく向上させることは困難という問題がある。さらに、一部の黒色色素においては、分子内に有害なクロムイオンを有する構造を持つものがあり、人畜に対する安全性において問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、高濃度でニュートラルな、色

4

味のない黒色を呈し、色素、インク及びインクジェット用インクに要求される各種性能を満足し、安価、かつ合成が容易である新規な化合物を提供することを目的とする。また、印字性能が優れないとともに、色調も好ましく、紙依存性が少なく、滲みも発生せず耐水性に優れ、耐光性、暗熱保存性、及び耐オゾン性等の画像保存性に優れた、高濃度の黒色を呈することが可能な、前記化合物を含有してなる新規な色素、ならびに該色素を含有してなるインク及びインクジェット用インクを提供することを目的とする。さらに、前記インクジェット用インクを用いることにより、優れた画像性能を有する黒色画像を与えるインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

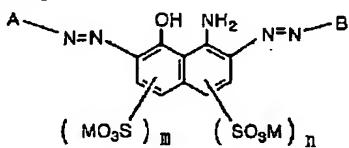
## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来知られていない、新規な構造であるヘテロ環構造を有するビスアゾ色素について鋭意検討を行ったところ、黒色色素として優れた性能を示す新規な化合物、該化合物を含有してなる色素、該色素を含有してなるインク及びインクジェット用インク、ならびに該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を見出し、本発明を完成するに至った。従って、前記課題を解決する手段は以下の通りである。

<1> 下記一般式（I）で表されることを特徴とする化合物である。

## 【0008】

## 【化5】



(I)

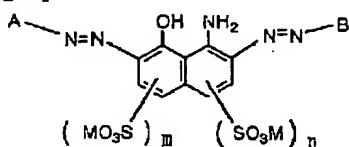
30

【0009】前記一般式（I）において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基を表す。m及びnは、各々独立に、0又は1を表す。Mは、水素原子又は一価の陽イオンを表す。

【0010】<2> 下記一般式（I）で表される化合物を含有することを特徴とする色素である。

## 【0011】

## 【化6】



(I)

40

【0012】前記一般式（I）において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基を表す。m及びnは、各々独立に、0又は1を表す。Mは、水素原子又は一価の陽イオンを表す。

【0013】<3> 前記<2>に記載の色素を含有す

(4)

5

ることを特徴とするインクである。

<4> 前記<2>に記載の色素を含有することを特徴とするインクジェット用インクである。

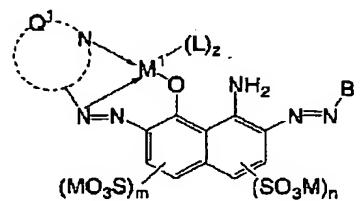
<5> 前記<4>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0014】<6> 下記一般式(II-1)、(II-2)、(II-3)、及び(II-4)のうちいずれかで表されることを特徴とする化合物である。

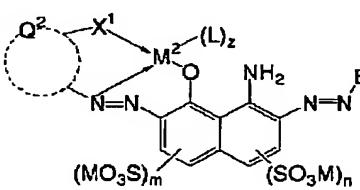
【0015】

【化7】

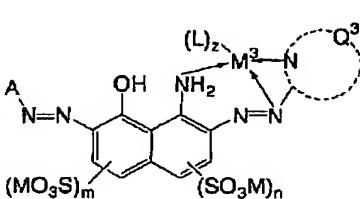
(II-1)



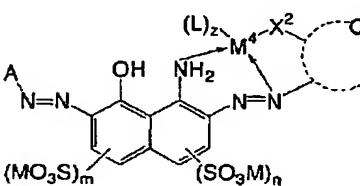
(II-2)



(II-3)



(II-4)



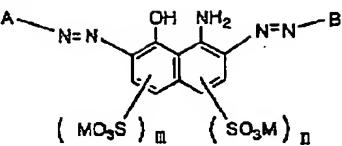
【0016】前記一般式(II-1)、(II-2)、(II-3)及び(II-4)において、M<sup>1</sup>～M<sup>4</sup>は金属イオンを表す。Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、下記一般式(I)においてAで表されるヘテロ環基を形成する原子団である。Q<sup>3</sup>及びQ<sup>4</sup>は、下記一般式(I)においてBで表されるヘテロ環基を形成する原子団である。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、酸素原子、又は-N(R<sup>a</sup>)ーを表す。前記R<sup>a</sup>は、水素原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表す。Lは、金属イオンに配位しているリガンドである。zは、0以上の整数で、金属イオンによって固有の数に決定されるものである。

(4)

6

【0017】

【化8】



(I)

【0018】前記一般式(I)において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基を表す。m及びnは、各々独立に、0又は1を表す。Mは、水素原子又は一価の陽イオンを表す。

【0019】

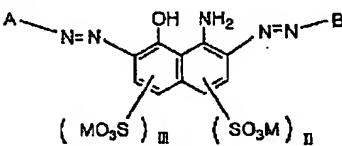
【発明の実施の形態】本発明の新規化合物、色素、インク、インクジェット用インク、及びインクジェット記録方法について詳細に説明する。ここではまず、本発明の新規化合物について説明する。

【0020】(新規化合物)本発明の化合物は、下記一般式(I)で表されることを特徴とする。

&lt;一般式(I)で表される化合物&gt;

【0021】

【化9】



(I)

【0022】前記一般式(I)において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基を表す。前記一価のヘテロ環基としては、酸素原子、硫黄原子、及び酸素原子から選択される少なくとも一種のヘテロ原子を環内に有する、5員又は6員のヘテロ環が好ましい。その中でも、ジアゾニウム塩の安定性の観点から、芳香族ヘテロ環がより好ましい。前記ヘテロ環は、更に別の環で縮環されていてもよく、縮環されたものの中では、5員又は6員の環が縮環したものが好ましい。

【0023】前記一般式(I)において、前記A及びBで表されるヘテロ環基は、更に置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、以下に挙げるものが好ましい。例えば、ハログン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アミニノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、

(5)

7

スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基などが挙げられる。

【0024】前記ハログン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

【0025】前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状若しくは環状の置換又は無置換のアルキル基が挙げられ、アルキル基以外に、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、環構造が多いトリシクロ構造などが含まれる。

【0026】前記アルキル基の中でも、炭素数1～30のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基）が好ましい。前記シクロアルキル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基）が好ましい。前記ビシクロアルキル基の中でも、炭素数5～30の置換又は無置換のビシクロアルキル基、つまり炭素数5～30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基（例えば、ビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル基）が好ましい。以下に説明する置換基中のアルキル基（例えば、アルキルチオ基のアルキル基）もこのようない概念のアルキル基を表す。

【0027】前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状若しくは環状の置換又は無置換のアルケニル基が挙げられ、アルケニル基以外に、シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基が含まれる。

【0028】前記アルケニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のアルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイン基）が好ましい。前記シクロアルケニル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つまり炭素数3～30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基（例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル基）が好ましい。前記ビシクロアルケニル基の中でも、置換又は無置換のビシクロアルケニル基が挙げられ、炭素数5～30の置換又は無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基（例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2,2,2]オクト

8

-2-エン-4-イル基）が好ましい。

【0029】前記アルキニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基、などが好ましい。

【0030】前記アリール基の中でも、炭素数6～30の置換又は無置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、p-トril基、ナフチル基、m-クロロフェニル基、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル基、などが好ましい。

【0031】前記ヘテロ環基の中でも、5員若しくは6員の置換若しくは無置換の芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基が好ましく、炭素数3～30の5員若しくは6員の芳香族のヘテロ環基がより好ましく、例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、などが特に好ましい。

【0032】前記アルコキシ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基、などがより好ましい。

【0033】前記アリールオキシ基の中でも、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基、などがより好ましい。

【0034】前記シリルオキシ基の中でも、炭素数3～20のシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、などがより好ましい。

【0035】前記ヘテロ環オキシ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基が好ましく、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、などがより好ましい。

【0036】前記アシルオキシ基の中でも、ホルミルオキシ基、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールカルボニルオキシ基、などが好ましく、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基、などがより好ましい。

【0037】前記カルバモイルオキシ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基が好ましく、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N,N-ジ-n-オクチルア

(6)

9

ミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基、などがより好ましい。

【0038】前記アルコキシカルボニルオキシ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、t-ブートキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基、などがより好ましい。

【0039】前記アリールオキシカルボニルオキシ基の中でも、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基、などがより好ましい。

【0040】前記アミノ基の中でも、アミノ基以外に、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアニリノ基、などが挙げられ、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチルーアニリノ基、ジフェニルアミノ基、などが好ましい。

【0041】前記アシルアミノ基の中でも、ホルミルアミノ基、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールカルボニルアミノ基、などが好ましく、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ビバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基、などがより好ましい。

【0042】前記アミノカルボニルアミノ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアミノカルボニルアミノが好ましく、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基、などがより好ましい。

【0043】前記アルコキシカルボニルアミノ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、t-ブートキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ基、などがより好ましい。

【0044】前記アリールオキシカルボニルアミノ基の中でも、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基、などがより好ましい。

【0045】前記スルファモイルアミノ基の中でも、炭素数0～30の置換又は無置換のスルファモイルアミノ基が好ましく、例えば、スルファモイルアミノ基、N,

10

N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基、などがより好ましい。

【0046】前記アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、などが好ましく、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基、などがより好ましい。

【0047】前記アルキルチオ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルチオ基が好ましく、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基、などがより好ましい。

【0048】前記アリールチオ基としては、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールチオ基が好ましく、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基、などがより好ましい。

【0049】前記ヘテロ環チオ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基、などがより好ましい。

【0050】前記スルファモイル基の中でも、炭素数0～30の置換又は無置換のスルファモイル基が好ましく、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-デシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基、などがより好ましい。

【0051】前記アルキル及びアリールスルフィニル基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6～30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、などが好ましく、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基、などがより好ましい。

【0052】前記アルキル及びアリールスルホニル基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、6～30の置換又は無置換のアリールスルホニル基、などが好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基、などがより好ましい。

【0053】前記アシル基の中でも、ホルミル基、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールカルボニル基、などが好ましく、例えば、アセチル基、ビバロイル基、2-クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル基、などがより好ましい。

(7)

II

【0054】前記アリールオキシカルボニル基の中でも、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-t-ブチルフェノキシカルボニル基、などがより好ましい。

【0055】前記アルコキシカルボニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブロキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基、などが好ましい。

【0056】前記カルバモイル基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のカルバモイルが好ましく、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基、などが好ましい。

【0057】前記アリール及びヘテロ環アゾ基の中でも、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数3～30の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、などが好ましく、例えば、フェニルアゾ基、p-クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ基、などがより好ましい。

【0058】前記イミド基の中でも、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、などが好ましい。前記ホスフィノ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のホスフィノ基が好ましく、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基、などがより好ましい。前記ホスフィニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のホスフィニル基が好ましく、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基、などが好ましい。

【0059】前記ホスフィニルオキシ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基が好ましく、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ

12

基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基、などがより好ましい。前記ホスフィニルアミノ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基が好ましく、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基、などがより好ましい。

【0060】前記シリル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシリル基が好ましく、例えば、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、などがより好ましい。

【0061】前記ヘテロ環基の置換基の中で、水素原子を有するものについては、該水素原子を取り去り、更に前記置換基で置換されていてもよい。そのような基としては、例えば、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が好ましく、その中でも、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基がより好ましい。

【0062】A及びBで表される前記ヘテロ環基としては、ジアゾ成分から誘導されるものが好ましく、該ジアゾ成分とは、アミノ基を置換基として有するヘテロ環化合物をジアゾ化合物に変換して、カプラーとジアゾカップリング反応させて導入できる部分構造のことであり、アゾ色素の分野では頻繁に使用される概念である。言い換えれば、ジアゾ化反応が可能であるアミノ置換されたヘテロ環化合物において、アミノ基を取り去り一価の基とした置換基のことである。

【0063】前記一般式(1)において、A及びBで表される、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基の具体例(A-1～25)を以下に示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

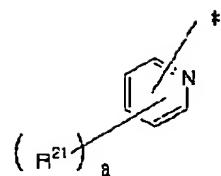
【0064】

【化10】

(8)

13

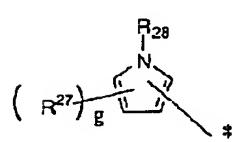
(A-1)



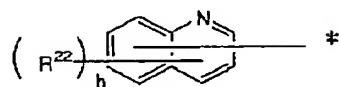
(A-7)

14

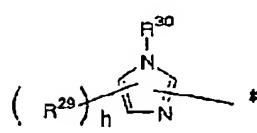
(A-7)



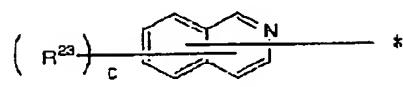
(A-2)



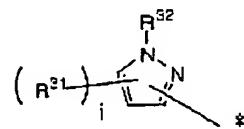
(A-8)



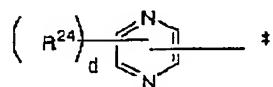
(A-3)



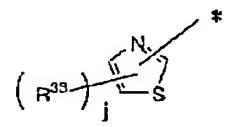
(A-9)



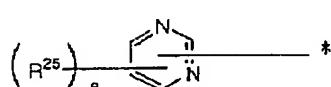
(A-4)



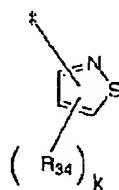
(A-10)



(A-5)

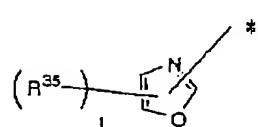
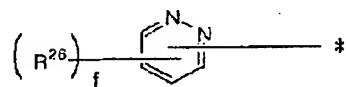


(A-11)



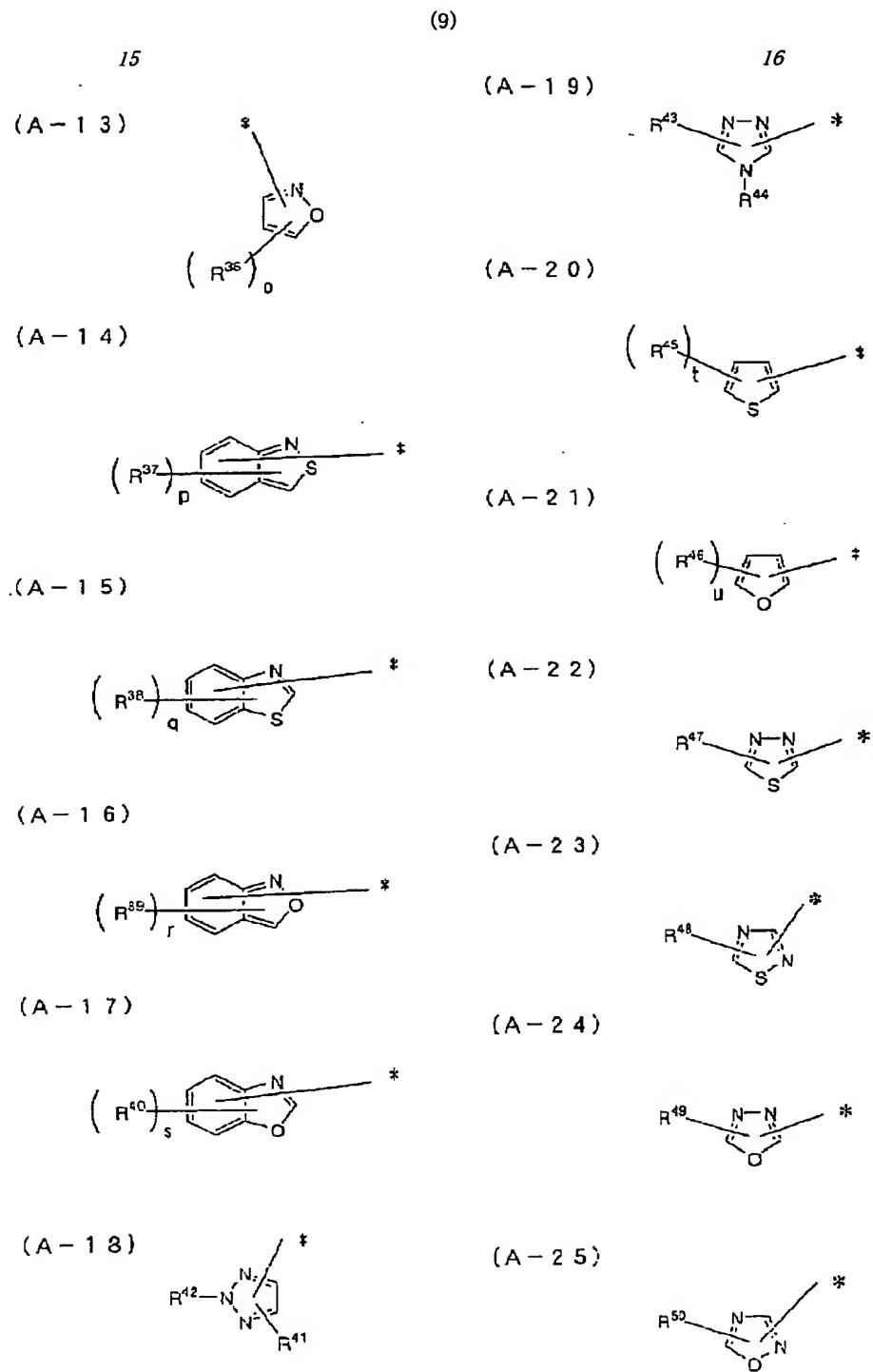
(A-6)

(A-12)



【0065】

40 【化11】



【0066】前記具体例A-1～25において、R21～R50は、各々独立に、前記ヘテロ環基の置換基として挙げたものから選択される基を表す。a, p, q, r, sは、0～4の整数を表す。b, cは、0～6の整数を表す。d, e, f, g, t, uは、0～3の整数を表す。h, i, j, k, l, oは、0～2の整数を表す。a～uが2以上を表すとき、2つ以上存在するR21～R50で

表される置換基は、互いに同一でも異なっていてよい。

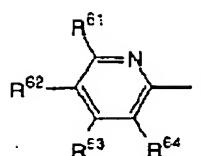
【0067】前記一価のヘテロ環基の好ましい具体例の中でも、下記構造を有する基(A-I～IV、及びB-I～III)がより好ましい。

【0068】

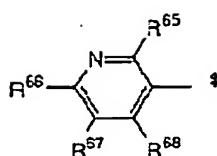
【化12】

(10)

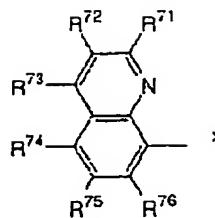
17



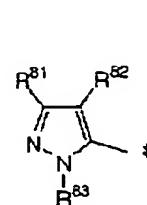
(A-I)



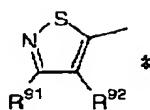
(A-II)



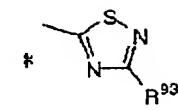
(A-III)



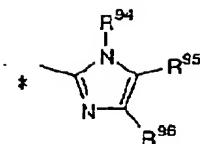
(A-IV)



(B-I)



(B-II)



(B-III)

【0069】前記より好ましい基において、R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>、R<sup>63</sup>、R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup>、R<sup>66</sup>、R<sup>67</sup>、R<sup>68</sup>、R<sup>71</sup>、R<sup>72</sup>、R<sup>73</sup>、R<sup>74</sup>、R<sup>75</sup>、R<sup>76</sup>、R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>、R<sup>83</sup>、R<sup>91</sup>、R<sup>92</sup>、R<sup>93</sup>、R<sup>94</sup>、R<sup>95</sup>、及びR<sup>96</sup>は、各々独立に、水素原子又は、置換基を表す。該置換基としては、前記ヘテロ環基の置換基として挙げたものを例として挙げができる。

【0070】前記置換基の中でも、R<sup>91</sup>及びR<sup>92</sup>としては、互いに結合して5員又は6員の環構造を形成するものがより好ましく、該環構造として、ベンゼン環を形成するものがさらに好ましい。そのベンゼン環は置換基を有してもよい。該置換基としては、前述のヘテロ環基の置換基の例が好適に挙げられ、その中でも、スルホン酸基（又はその塩）が好ましい。

【0071】前記置換基の中でも、R<sup>93</sup>としては、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキル基、アリール基が好ましい。前記置換基の中でも、R<sup>95</sup>、R<sup>96</sup>としては、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、アルキル基、アリール基が好ましい。前記置換基の中でも、R<sup>94</sup>としては、水素原子、アルキル基、アリール基が好ましい。

【0072】前記置換基の中でも、R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>、R<sup>63</sup>、R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup>、R<sup>66</sup>、R<sup>67</sup>、R<sup>68</sup>、R<sup>71</sup>、R<sup>72</sup>、R<sup>73</sup>、R<sup>74</sup>、R<sup>75</sup>、R<sup>76</sup>としては、各々独立に、水素原子、塩素原子、スルホン酸基、カルボン酸基、アルキル基、アゾ基、アルキルスルホニル基、ニトロ基が好ましい。前記置換基の中でも、R<sup>81</sup>としては、アルキル基、アリール基、シアノ基、カルボン酸基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基が好まし

い。

【0073】前記置換基の中でも、R<sup>82</sup>としては、アルキル基、アリール基、シアノ基、カルボン酸基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の中でも、R<sup>83</sup>としては、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましい。

【0074】そして、本発明の前記一般式(I)で表される化合物としては、Aで表されるヘテロ環基が、前記好ましい基の具体例である(A-I)、(A-II)、(A-III)及び(A-IV)から選択される基であり、Bで表されるヘテロ環基が、前記好ましい具体例である(B-I)、(B-II)及び(B-III)から選択される基であるものが、好ましい。

【0075】前記一般式(I)において、m及びnは、各々独立に0又は1を表す。その中でも、mが1であり、nが0又は1であるのが好ましく、m及びnがともに1であるのがより好ましい。

【0076】前記一般式(I)において、Mは、水素原子又は一価の陽イオンを表す。前記一価の陽イオンとしては、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えば、1/2カルシウムイオン、1/2マグネシウムイオン）、他の金属イオン（例えば、1/3アルミニウムイオン）、遷移金属イオン（例えば、1/2亜鉛イオン）、有機陽イオン（例えば、テトラアルキルアンモニウムイオン）が好適に挙げられる。その中でも、Mとしてはナトリウムイオン、カリウムイオン、水素原子が好ましい。

【0077】本発明の前記一般式(I)で表される化合物としては、黒色の色味の点では、A及びBが互いに異

(11)

19

なるヘテロ環基であることが好ましい。一方、製造コストの点からはA及びBが互いに等しいものが好ましい。また分子内に2つ以上の、スルホン酸基(又はその塩)が存在することが好ましい。

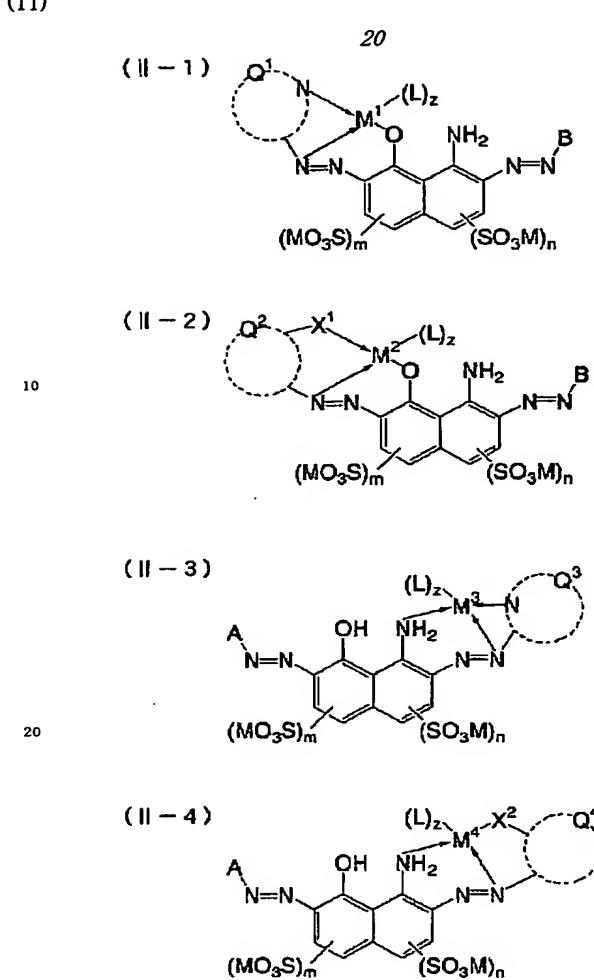
【0078】本発明の化合物は水溶性の色素であり、可視域に2つのプロードな吸収帯を有しているため黒色を呈する。前記2つの吸収帯のうち一方の吸収帯ピークが430～480nmに存在し、他方の吸収帯ピークが、570～630nmに存在するものが好ましく、570～600nmに存在するものがより好ましく、Aで表されるヘテロ環基とアゾ基(-N=N-)とで形成される吸収帯ピークが430～480nmにあり、Bで表されるヘテロ環基とアゾ基で形成される吸収帯ピークが570～630nmにあるものがさらに好ましい。2つの吸収帯の帰属は、対応するモノアゾ色素を合成することにより、確認することができる。

【0079】本発明の前記一般式(I)で表される化合物は、構造によっては金属イオンと配位結合して、いわゆるキレート色素を形成することがある。前記キレートには、種々の公知の金属イオンが用いられる。その中でも、銅イオン、ニッケルイオン、鉄イオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、クロムイオン等が好適に用いられる。ただし、前記クロムイオンには毒性がある。そのため、インクジェット用インクのように、人間が直接接触するような用途の場合は、クロムイオンは好ましくない。一方、人間が直接接触しない用途には、クロムイオンを使用することができる。クロムキレート色素は、光堅牢性が向上する場合があり、高い堅牢性が要求される場合には、好ましく使用される。従って、毒性と堅牢性等の色素の要求性能の両立の観点から、本発明の化合物においては銅キレートがより好ましい。

【0080】本発明の化合物が、キレート色素として使用される場合の好ましい構造の具体例(II-1～4)を以下に示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0081】

【化13】



【0082】前記好ましい構造の具体例II-1～4において、M<sup>1</sup>～M<sup>4</sup>は金属イオンを表す。Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、一般式(I)においてAで表されるヘテロ環基を形成する原子団である。Q<sup>3</sup>及びQ<sup>4</sup>は、一般式(I)においてBで表されるヘテロ環基を形成する原子団である。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、酸素原子、又は-N(R<sup>a</sup>)ーを表す。前記R<sup>a</sup>は、水素原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表す。Lは、金属イオンに配位しているリガンドである。zは、0以上の整数で、金属イオンによつて固有の数に決定されるものである。

【0083】以下に、本発明の前記一般式(I)で表される化合物の具体例(例示化合物1～30)を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

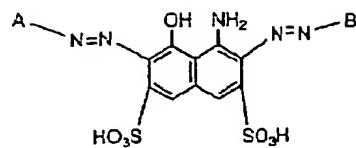
【0084】

【化14】

(12)

21

22

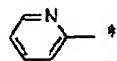


化合物

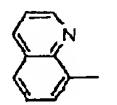
A

B

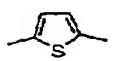
1



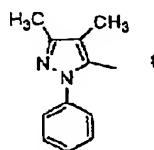
2



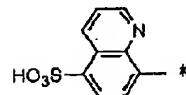
3



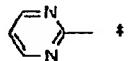
4



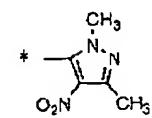
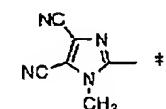
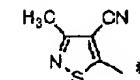
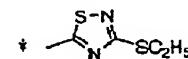
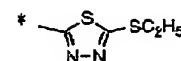
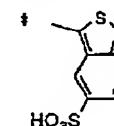
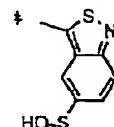
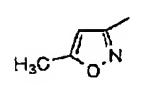
5



6



7



【0085】

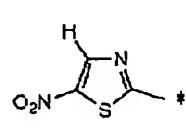
40 【化15】

(13)

23  
化合物

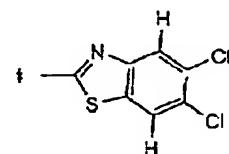
A

8

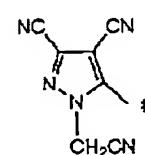
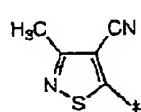


24

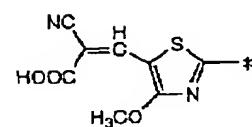
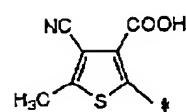
B



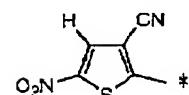
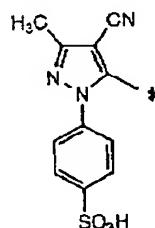
9



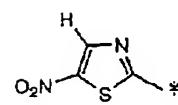
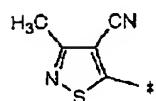
10



11



12



【0086】

【化16】

(14)

25

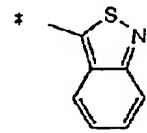
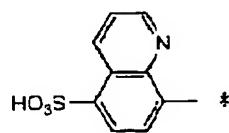
化合物

A

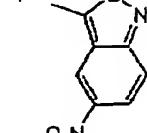
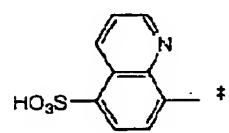
26

B

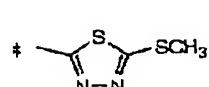
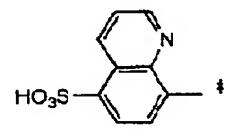
1 3



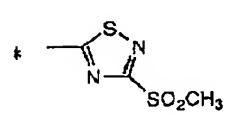
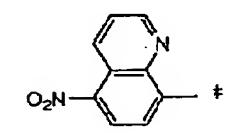
1 4



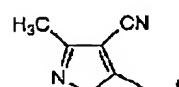
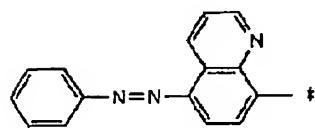
1 5



1 6



1 7



【0087】

【化17】

(15)

27



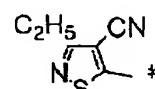
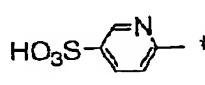
28

化合物

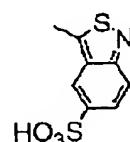
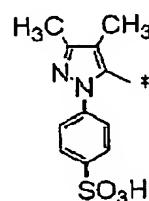
A

B

18



19

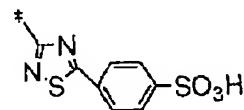
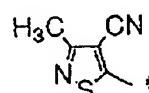


化合物

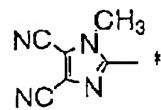
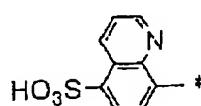
A

B

20



21



【0088】

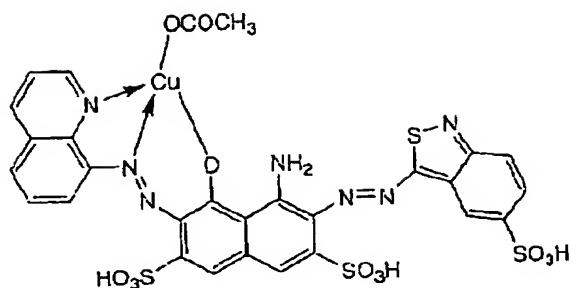
【化18】

(16)

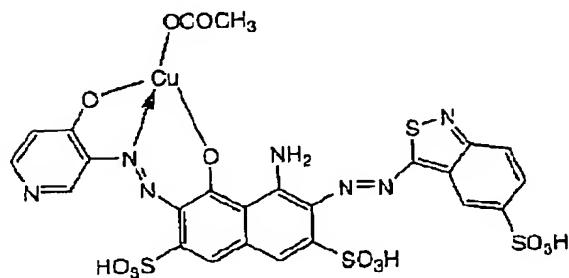
29

30

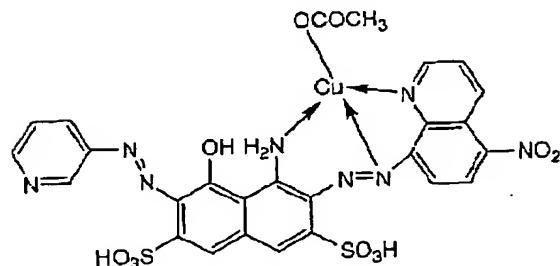
22



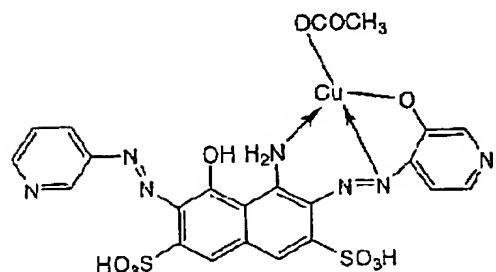
23



24



25

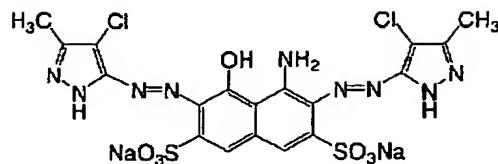


【0089】

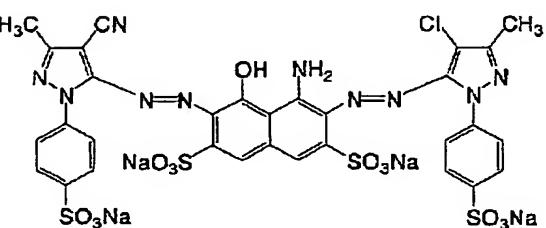
【化19】

(17)

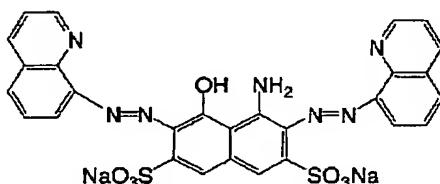
31 26 32



27

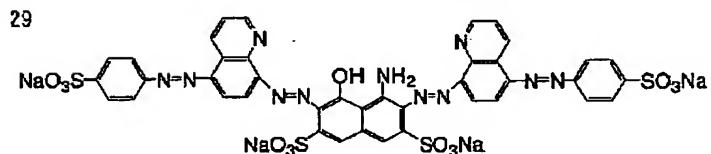


28

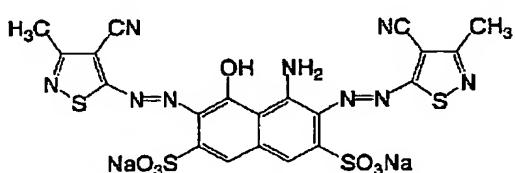


【0090】

\* \* 【化20】



30



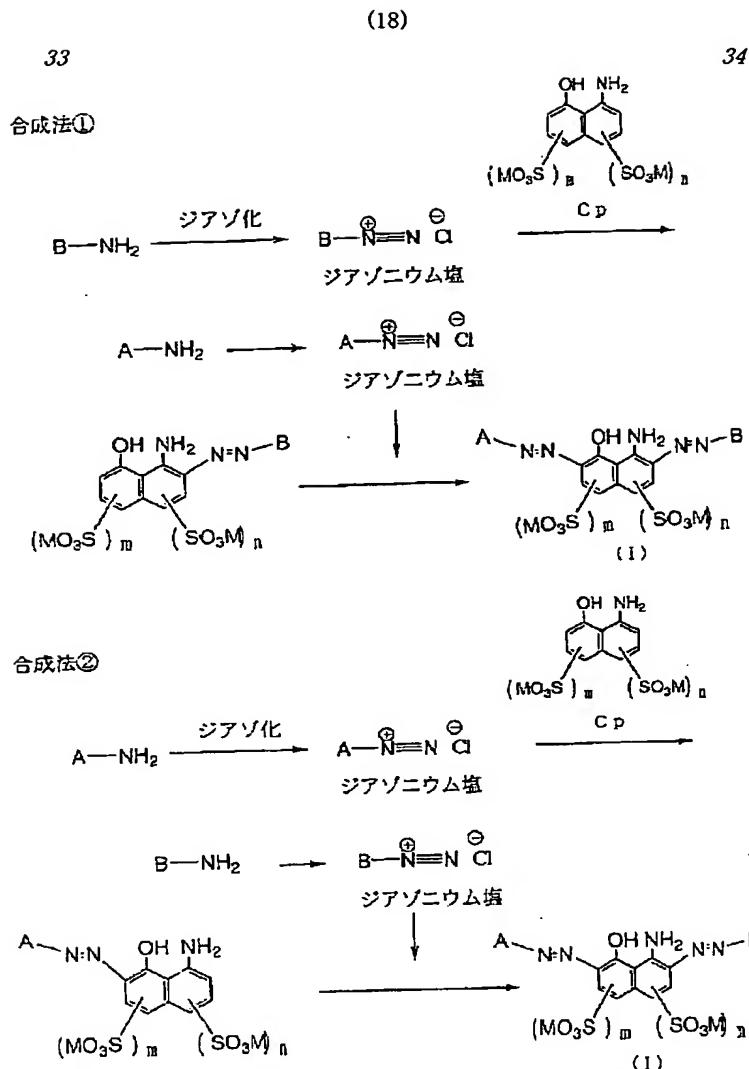
【0091】&lt;一般式(I)で表される化合物の合成法

&gt;ここでは、本発明の前記一般式(I)で表される化合物の合成法について説明する。本発明の化合物は、下記合成法①又は合成法②によって、合成することができ

る。

【0092】

【化21】



【0093】前記合成法①及び②において、一般式(I)で表される化合物は、式(Cp)で表されるナフトール系のカプラーに、A、Bを与えるジアゾ成分(ジアゾニウム塩)を順次反応させて合成される。アゾカップリングの順番としては、A、Bどちらが先でもよいが、まずB部分のアゾ基を導入し、その後、A部分のアゾ基を導入することが好ましい。即ち、前記合成法①がより好ましい。

【0094】更に具体的に説明すると、Bに対応するアミノヘテロ環化合物をジアゾ化し、ジアゾ液を調製し、カプラー(Cp)と反応させる。その際、反応液が酸性であることが好ましい。その後、Aに対応するアミノヘテロ環化合物をジアゾ化し、前記反応生成物とアゾカップリング反応を行う。その際は、反応液がアルカリ性であることが好ましい。前記アゾカップリング反応については、「合成染料の化学」(小西謙三、黒木委宣彦共著、楳書店 昭和38年、東京)に記載されている。

【0095】(色素、着色組成物、インク、及びインクジェット用インク)次に、本発明の色素、該色素を含有する着色組成物、インク、及びインクジェット用インクについて説明する。本発明の前記一般式(I)で表され

る化合物は、その物性から直接染料であるため、セルロースからなる材料を染色することが可能である。また、その他カルボンアミド結合を有する材料にも染色が可能なので、皮革、織物、紙の染色に幅広く用いることができる。その一方で、本発明の色素の代表的な使用法としては、液体の媒体に溶解してなる着色組成物、インク、及びインクジェット用インクが挙げられる。本発明の色素は、各種分野において使用することができるが、インクに用いるのが好ましく、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、該色素を含有してなるインクジェット用インクとして用いることが、特に好ましい。従って、本発明のインク及びインクジェット用インクは、前記本発明の色素を含有することを特徴とする。

【0096】本発明の色素は、前記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とする。本発明の色素を含む着色組成物は、水もしくは、水に可溶な他の物質を更に含んだ水に、前記一般式(I)で表される化合物を溶解することにより調製される。

【0097】前記着色組成物の調製において、水に可溶な他の物質は、本発明の化合物の効果を害しない範囲内

(19)

35

で含有される。水に可溶な他の物質としては、有機溶媒（水溶性）、添加剤、殺菌剤、防カビ剤等が挙げられる。

【0098】前記有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、カルボンアミド類、尿素類、エステル、スルホン類、スルホンアミド類、エステル類、ニトリル類が好適に挙げられ、その中でも、例えば、メタノール、エタノール、プロパンノール、エチレングリコール、そのモノメチルエーテル、1, 2-ブロピレングリコール等が好ましい。また、この他、特開平11-349835号に記載されている有機溶媒を用いることも好ましい。これらの有機溶媒は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0099】前記添加剤としては、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、消泡剤、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が好適に挙げられる。前記粘度調整剤や表面張力調整剤を用いて、イオン濃度を調整することにより、本発明の色素を含む着色組成物の粘度及び表面張力を最適な範囲に調整することが好ましい。また、水に可溶な他の物質として、前記殺菌剤、防黴剤を用いることができる。

【0100】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤等が、好適に挙げられる。

【0101】前記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基等が挙げられる。

【0102】なお、着色組成物のpHとしては、保存安定性を向上させる点で、pH 6~10が好ましく、pH 7~10がより好ましい。また、着色組成物の表面張力としては、25~70mN/mが好ましく、25~60mN/mがより好ましい。さらに、着色組成物の粘度としては、30mPa·s以下が好ましく、20mPa·s以下がより好ましい。

【0103】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0104】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において、本発明の色素を含む着色組成物をインクジェット用インクに含有させて用いた場合に、インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0105】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、ブロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-

36

1, 3-ブロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、前記着色組成物中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0106】前記浸透促進剤は、着色組成物を紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）等を生じない範囲内で含有され、着色組成物中に5~30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0107】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

【0108】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール

(20)

37

類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一 般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0109】前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオニ-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらは着色組成物中に0. 02～1. 00質量%使用するのが好ましい。

【0110】本発明の色素を含む着色組成物には、黒の色味を微調整するため、種々の色相を有するその他の色素を混合してもよい。その場合、本発明の化合物以外に、黄色、マゼンタ色、シアン色、その他の色の色素を用いることができる。

【0111】前記着色組成物において、前記一般式(1)で表される化合物は、0. 5～20質量%の範囲で含有されることが好ましく、3～10質量%で含有されることがさらに好ましい。

【0112】(インクジェット記録方法) ここでは、本発明のインクジェット記録方法について説明する。本発明のインクジェット記録方法は、前記色素を含有してなるインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とする。本発明のインクジェット記録方法においては、前記色素を含有してなるインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0113】前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。前記被記録材の中でも、インクジェット専用紙が好ましく、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものがより好ましい。

【0114】また、本発明のインクジェット記録方法に

38

おいては、前記受像材料の中でも、以下の記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0115】前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と受像層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層して成る。なお、受像層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0116】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CT

10 MP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等を添加混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの他、合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0117】前記支持体の厚みとしては、10～250μm程度であり、坪量は10～250g/m<sup>2</sup>が望ましい。

20 【0118】前記支持体には、前記受像層を設けてもよいし、前記バックコート層をさらに設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記受像層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0119】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン(例えは、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレ

30 ネテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等)でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく用いられる。前記ポリオレフィン中に、白色顔料(例えは、酸化チタン、酸化亜鉛等)又は色味付け染料(例えは、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム等)を添加することがより好ましい。

【0120】前記受像層には、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤が含有される。

【0121】前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えは、炭酸カルシウム、カオリソ、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等がより好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、及

(21)

39

び、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸を使用することが特に好ましい。

【0122】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、及び受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0123】前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤が特に好適に挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0124】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリラミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましい。

【0125】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ、これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好まし

40

い。

【0126】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油等）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂等）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0127】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

【0128】前記バックコート層には、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が含有される。

【0129】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、ステレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0130】前記水性バインダーとしては、ステレン/マレイン酸塩共重合体、ステレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0131】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0132】なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以

(22)

41

下の) ポリマーラテックスを前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0133】本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力バルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力をを利用するサーマルインクジェット(パブルジェット(R))方式等のいずれであってもよい。なお、前記イ\*

42

\* シンクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多段射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0134】

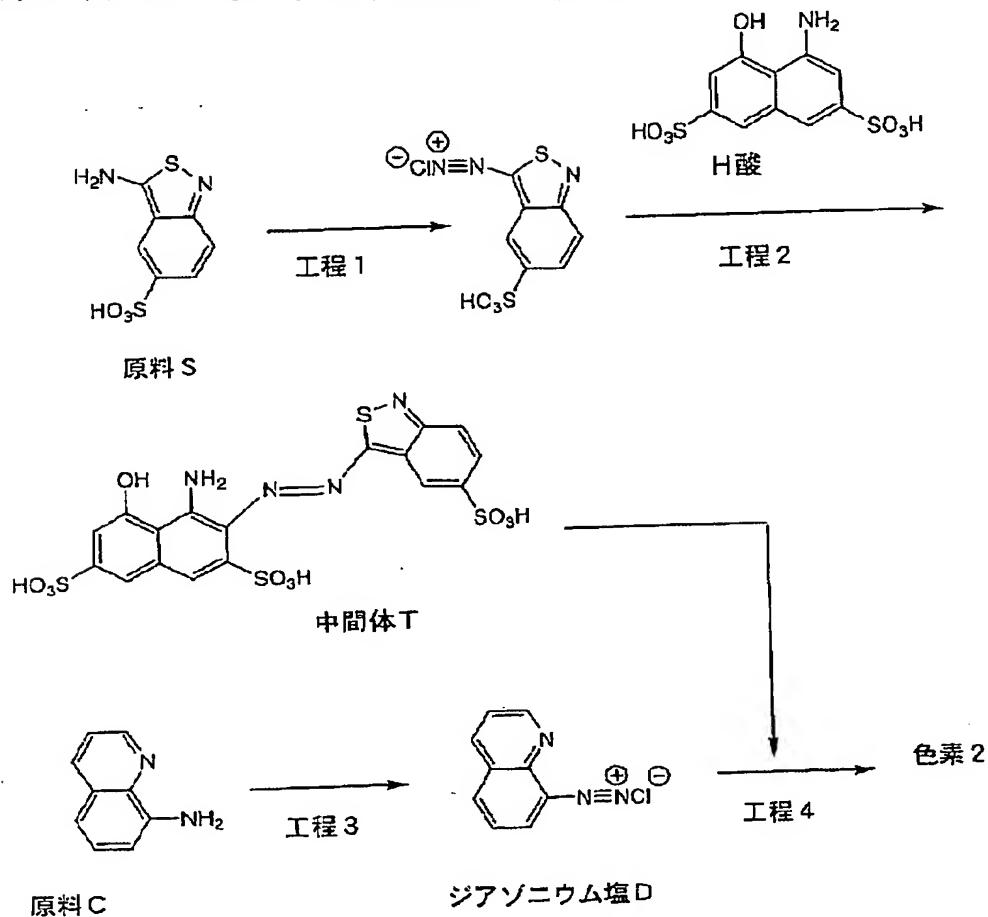
【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

⑩ (実施例1)

<化合物2の合成>まず、例示として挙げた化合物2(色素2)を、下記工程を経ることにより合成した。

【0135】

【化22】



【0136】-工程1-

原料S 2.3 g (10 mmol)、濃塩酸5mlを氷冷下攪拌しているところへ、亜硝酸ナトリウム1.0gを水4mlに溶解した溶液を加えて30分攪拌し、ジアソニウム液を調製した。

【0137】-工程2-

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3.2g、メタノール20ml、水20mlを氷冷下攪拌しているところへ、工程1で調製したジアソニウム液を加えた。30分攪拌後、酢酸ナトリウムを加え

てpHを8とした。さらに30分後、1N希塩酸を加えてpHを3に調整し、塩化ナトリウムの20質量%水溶液を50ml加え、析出した固体を吸引濾過で濾取り中間体Tを得た。

【0138】-工程3-

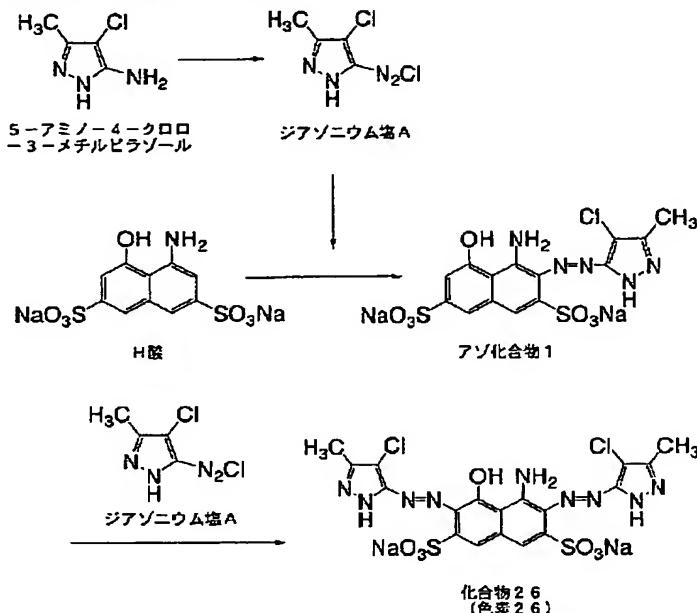
中間体C 1.0g、濃塩酸2.8mlを氷冷下攪拌しているところへ、亜硝酸ナトリウム0.5gを水2.0mlに溶解した溶液を加えて30分反応させ、Dのジアソニウム液を調製した。

(23)

43

## 【0139】－工程4－

中間体T全量、水酸化カリウム4.0 g、水20ml、メタノール2.0mlを氷冷下攪拌しているところへ、工程3で調製した中間体Dのジアソニウム液を滴下した。30分反応後、塩化ナトリウム水溶液を20ml加え、濃塩酸を加えてpHを3に調整した。析出した固体を吸引濾過で濾取し、乾燥後、セファデックスカラムを用いて精製し、0.4gの化合物2(色素2)を得た。<sup>\*</sup>



## 【0142】－工程1－

5-アミノ-4-クロロ-3-メチルピラゾール3.3 g (2.0mmol)、水20ml、n-ブタノール4.3mlを室温下攪拌して溶解した。その後氷冷し、濃塩酸4.3mlを加えた。さらに、亜硝酸ナトリウム2.07g (3mmol)を5mlの水に溶解したものと5分間で滴下した。そのまま氷冷下で30分間反応させ、ジアソニウム塩Aを調製した。

## 【0143】－工程2－

H酸3.4g (10mmol)、0.1Mの酢酸水溶液160ml、酢酸ナトリウム10mlを氷冷下攪拌しているところへ、工程1で調製したジアソニウム塩Aを滴下した。その後、氷冷下30分間攪拌した後、アセトニトリルを200ml加え、析出した固体を濾取した。<sup>※40</sup>

## －比較用ブラックインク－

・ブラック色素 T 3	20.0 g
・ブラック色素 T 5	20.0 g
・ブラック色素 T 6	20.0 g
・ブラック色素 T 7	20.0 g
・ジエチレングリコール	20 g
・グリセリン	120 g
・ジエチレングリコールモノブチルエーテル	230 g
・2-ピロリドン	80 g
・トリエタノールアミン	17.9 g

44

\*得られた化合物2(色素2)について、マススペクトルを測定し、構造の同定を行った。

【0140】<化合物26の合成>次に、例示として挙げた化合物26(色素26)を、下記工程を経ることにより合成した。

## 【0141】

## 【化23】

※得られた粗生成物についてセファデックスカラムを用いて精製し、3.2gの化合物26(色素26)を得た(収率49%)。得られた化合物26(色素26)について、ジメチルホルムアミド中の吸収スペクトルを測定した。図1に、化合物26(色素26)のジメチルホルムアミド中における吸収スペクトルの測定結果を示す。

【0144】<比較用インクセット101の作製>下記成分に脱イオン水を加えて1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/lにてpHを9に調製し、平均孔径0.25μmのミクロフィルターで減圧濾過して、比較用ブラックインクを調製した。

## 【0145】

(24)

- 45
- ・ベンゾトリアゾール
  - ・サーフィノールTG
  - ・PROXEL XL2

46

0. 06 g
8. 5 g
1. 8 g

【0146】さらに、前記比較用ブラックインクにおける染料種及び添加剤を、下記表1に記載の通りに変更することにより、ライトマゼンタインク、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、及びイエロー\*

\*インクを調製し、表1に示す比較用インクセット101を作製した。

【0147】

【表1】

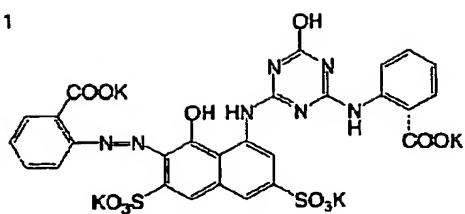
	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック
染料	T-1 7.0	T-1 28.0	T-2 8.75	T-2 35.0	T-3 14.7 T-4 14.0	T-5 20.0 T-6 20.0 T-7 20.0 T-3 20.0
ジエチレングリコール	150	110	130	200	160	20
尿素	37	46	—	—	—	—
グリセリン	130	130	150	180	150	120
トリエチレングリコール モノブチルエーテル	130	140	130	140	130	—
ジエチレングリコール モノブチルエーテル	—	—	—	—	—	230
2-ピロリドン	—	—	—	—	—	80
サフィノール465	12.5	1.5	11.1	9.8	—	—
サフィノールSTG	—	—	—	—	9.0	8.5
トリエタノールアミン	6.9	7.4	6.8	6.7	0.8	17.9
ベンゾトリアゾール	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2	3.5	2.5	1.8	2.0	2.5	1.8

単位: g/L

【0148】

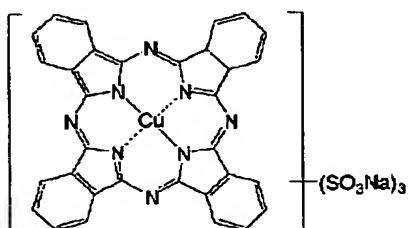
【化24】

(25)

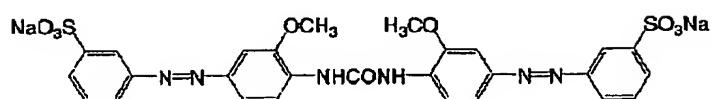
47  
T - 1

48

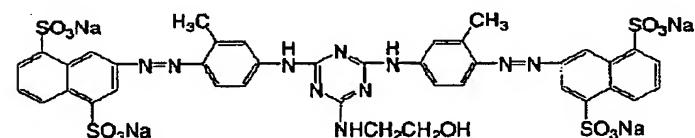
T - 2



T - 3



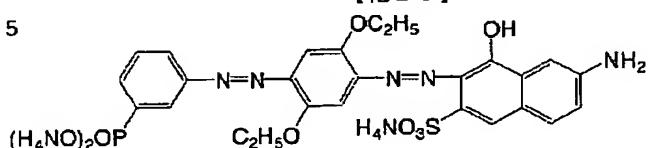
T - 4



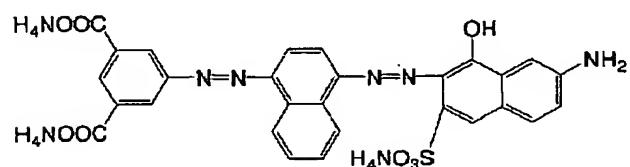
【0149】

【化25】

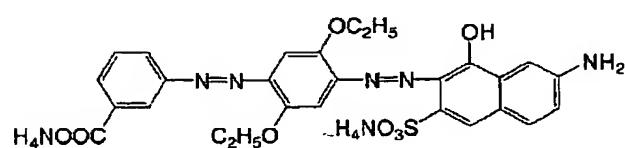
T - 5



T - 6



T - 7



(26)

49

【0150】<インクセット102～124及び126の作製>前記比較用インクセット101において、ブラックインクに使用している染料を本発明の化合物に変更し、インクセット102～124及び126を作製した。各インクセット102～124及び126において使用した、本発明の化合物の添加量は、下記表2の括弧内に示した。

【0151】<比較用インクセット125の作製>前記\*

50

\*比較用インクセット101において、ブラックインクに使用している染料を、下記比較色素a(ロシアの文献Zh. Anal. Khim., 27(12), 2354-7, (1972)に記載の色素)に変更し、比較用インクセット125を作製した。

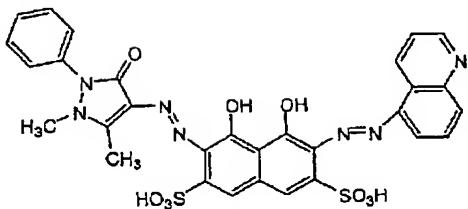
【0152】

【表2】

インクセット	使用した黒色色素 (添加量g)	備考
102	1(80)	本発明
103	2(80)	本発明
104	3(80)	本発明
105	4(80)	本発明
106	5(80)	本発明
107	6(80)	本発明
108	7(80)	本発明
109	8(80)	本発明
110	9(80)	本発明
111	10(80)	本発明
112	11(40), 2(40)	本発明
113	12(40), 3(40)	本発明
114	13(40), 4(40)	本発明
115	14(20), 2(20), 21(40)	本発明
116	15(20), 2(20), 22(40)	本発明
117	16(20), 4(30), 6(30)	本発明
118	17(20), 5(30), 1(30)	本発明
119	18(20), 8(30), 2(30)	本発明
120	19(20), 9(30), 3(30)	本発明
121	20(20), 10(30), 4(30)	本発明
122	21(20), 11(30), 5(30)	本発明
123	22(20), 11(30), 6(30)	本発明
124	23(20), 2(60)	本発明
125	a(80)	比較例
101	T3(20), T5(20), T6(20), T7(20)	比較例
126	26(80)	本発明

【0153】

【化26】



比較色素a

【0154】<記録画像の評価>前記インクセット101～126を、インクジェットプリンターPM670C(EPSILON(株)製)のカートリッジに詰め、同機にてインクジェットペーパー光沢紙EX(富士写真フィルム(株)製)に画像を記録し、以下の評価を行った。評価結果を下記表3に示す。

【0155】－色調の評価－

色調の評価としては、前記フォト光沢紙に記録した画像の黒色部分を、目視にて評価し、黒色として好ましいものを○、好ましくないものを×として、2段階で評価した。

【0156】－紙依存性評価－

画像の紙依存性評価としては、前記フォト光沢紙に形成した画像と、PPC用上質紙に形成した画像との色調を

- 40 目視にて評価し、両画像間の差が小さい場合を○(良好)、両画像間の差が大きい場合を×(不良)として、2段階で評価した。

【0157】－耐水性評価－

耐水性評価としては、得られた画像を自然乾燥後、10秒間脱イオン水に浸漬した後、画像の滲みを目視にて評価し、滲みが発生しなかった場合を○(良好)、滲みが発生した場合を×(不良)として、2段階で評価した。

【0158】画像保存性については、印字サンプルを作成し、以下の様にして耐光性、暗熱保存性、及び耐オゾン性について評価を行った。

50

(27)

51

**－耐光性評価－**

耐光性評価としては、印字直後の画像濃度 $C_i$ を、X-r i t e 3 1 0にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い、画像にキセノン光（8万5千ルックス）を7日間照射した後、再び画像濃度 $C_f$ を測定し、色素残存率 $C_i/C_f * 100$ を求め評価を行った。色素残存率について、反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

**【0159】－暗熱保存性評価－**

暗熱保存性評価としては、80～15%RHの条件下に7日間試料を保存する前後で、サンプルの画像濃度を、X-r i t e 3 1 0を用いて測定し、色素残存率を求め評価した。色素残存率について、反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

(28)

52

\* 5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

**【0160】－耐オゾン性評価－**

耐オゾン性評価としては、オゾンガス濃度が0.5±0.1 ppm、室温、暗所に24時間保存する前後での、サンプルにおける画像濃度を、X-r i t e 3 1 0にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について、反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

**【0161】**

【表3】

インクセット	色調	色調の紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱保存性	耐オゾン性	備考
101	○	○	○	C	B	C	比較例
102	○	○	○	A	A	A	本発明
103	○	○	○	A	A	A	本発明
104	○	○	○	A	A	A	本発明
105	○	○	○	A	A	A	本発明
106	○	○	○	A	A	A	本発明
107	○	○	○	A	A	A	本発明
108	○	○	○	A	A	A	本発明
109	○	○	○	A	A	A	本発明
110	○	○	○	A	A	A	本発明
111	○	○	○	A	A	A	本発明
112	○	○	○	A	A	A	本発明
113	○	○	○	A	A	A	本発明
114	○	○	○	A	A	A	本発明
115	○	○	○	A	A	A	本発明
116	○	○	○	A	A	A	本発明
117	○	○	○	A	A	A	本発明
118	○	○	○	A	A	A	本発明
119	○	○	○	A	A	A	本発明
120	○	○	○	A	A	A	本発明
121	○	○	○	A	A	A	本発明
122	○	○	○	A	A	A	本発明
123	○	○	○	A	A	A	本発明
124	○	○	○	A	A	A	本発明
125	×	×	○	B	A	A	比較例
126	○	○	○	A	A	A	本発明

【0162】前記表3の結果から、公知の黒色色素T3、T5、T6、及びT7を混合使用した試料101は、色相は好ましいものの、耐オゾン性、耐光性に劣り、また公知の色素aを用いた試料125は、黒色を呈さない。一方、本発明の化合物を用いた試料102～124及び126は、印字試験の結果、いずれも高濃度でニュートラルな黒色を呈し、各種堅牢性に優れていることが分かる。即ち、前記評価結果から、本発明の化合物を含有する実施例のインクは、いずれも印字性能が優れているとともに、色調も好ましく、紙依存性が少なく、滲みも発生せず耐水性に優れ、耐光性、暗熱保存性、耐

40 オゾン性等の画像保存性に優れていることが確認された。

【0163】(実施例2) 実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターB J - F 8 5 0 (CANON社製) のカートリッジに詰め、同機にて記録画像をインクジェットペーパーフォト光沢紙EX(富士写真フィルム(株)製)に記録し、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

**【0164】**

【発明の効果】本発明は、第一に、分子構造に起因して、大きく一様な吸収が可視光域領域にあるため、高濃

(28)

53

度でニュートラルな、色味のない黒色を呈し、色素、インク及びインクジェット用インクに要求される各種性能を満足し、安価、かつ合成が容易である新規な化合物を提供することができ、第二に、印字性能が優れているとともに、色調も好ましく、紙依存性が少なく、滲みも発生せず耐水性に優れ、耐光性、暗熱保存性、及び耐オゾン性等の画像保存性に優れた、高濃度の黒色を呈することが可能な、前記化合物を含有してなる新規な色素、な

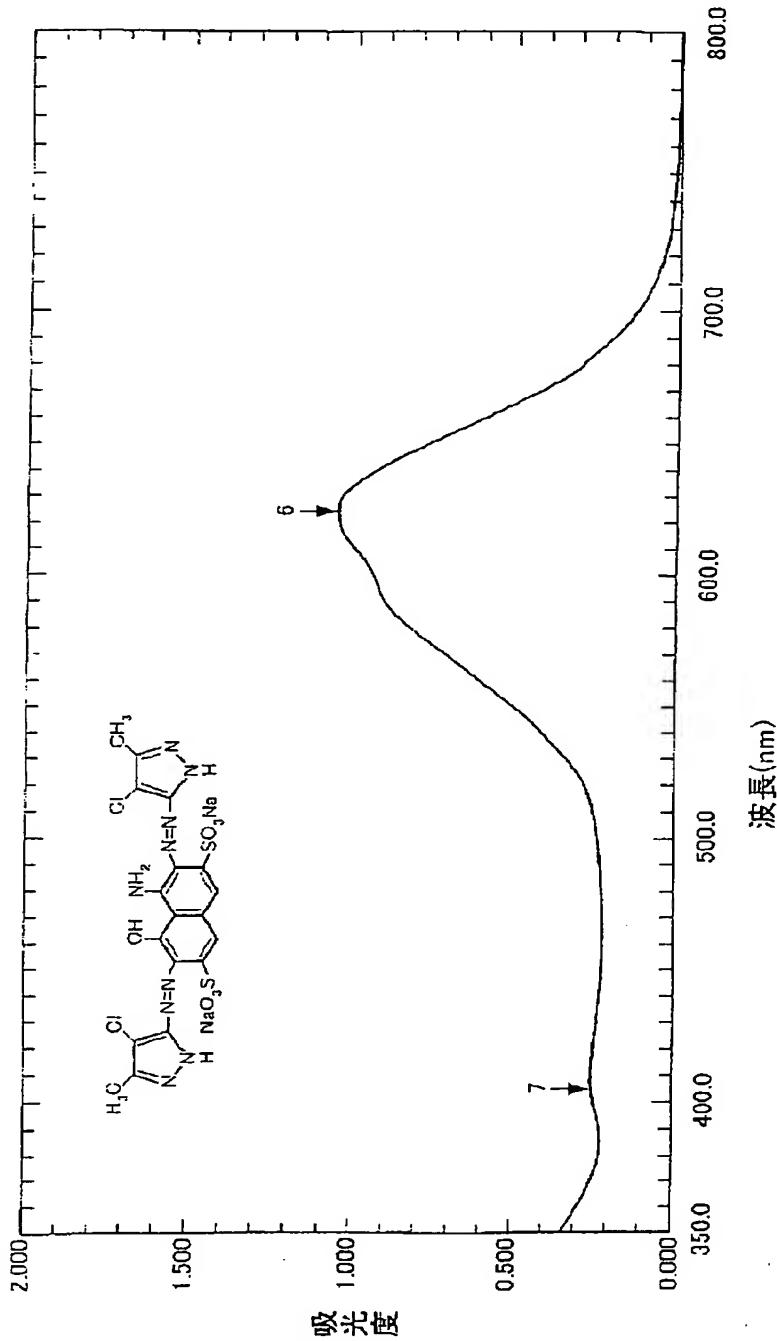
54

らびに該色素を含有してなるインク及びインクジェット用インクを提供することができ、第三に、前記インクジェット用インクを用いることにより、優れた画像性能を有する黒色画像を与えるインクジェット記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の化合物26(色素26)についての吸収スペクトルの測定結果である。

【図1】



(29)

## 【手続補正書】

【提出日】平成14年2月28日(2002.2.28)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

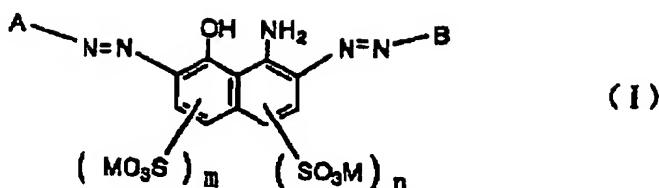
【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項2】下記一般式(I)で表されることを特徴とする色素。

## 【化1】



前記一般式(I)において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基を表す。m及びnは、各々独立に、0又は1を表す。Mは、水素原子又は一価の陽イオンを表す。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0010】<2> 下記一般式(I)で表されることを特徴とする色素である。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0022】前記一般式(I)において、A及びBは、各々独立に、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ

環基を表す。前記一価のヘテロ環基としては、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選択される少なくとも一種のヘテロ原子を環内に有する、5員又は6員のヘテロ環が好ましい。その中でも、ジアソニウム塩の安定性の観点から、芳香族ヘテロ環がより好ましい。前記ヘテロ環は、更に別の環で縮環されていてもよく、縮環されたものの中では、5員又は6員の環が縮環したものが好ましい。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0096】本発明の色素は、前記一般式(I)で表されることを特徴とする。本発明の色素を含む着色組成物は、水もしくは、水に可溶な他の物質を更に含んだ水に、前記一般式(I)で表される化合物を溶解することにより調製される。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C09B 45/34  
C09D 11/00

識別記号

F I

テーマコード\*(参考)

C09D 11/00  
B41J 3/04

101Y

(72) 発明者 大松 祐

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA55

4J039 BC31 BC41 BC55 BC65 BC73  
BC77 BC79 BE02 EA19 EA35  
EA37 EA38 EA42 GA24